

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2420475 C2

⑤1 Int. Cl. 4:  
C08 G 18/79  
C 08 G 18/08

⑳ Aktenzeichen: P 24 20 475.9-44  
㉑ Anmeldetag: 27. 4. 74  
㉒ Offenlegungstag: 6. 11. 75  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 3. 12. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:  
Müller, Hanns Peter, Dipl.-Chem. Dr., 5072  
Schildgen, DE; Wagner, Kuno, Dipl.-Chem. Dr.;  
Müller, Richard, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,  
DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 22 21 170

㉗ Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen als Vernetzer für aktive Wasserstoffatome aufweisende  
Pulverlackbindemittel bzw. Pulverlackbindemittel-Komponenten geeigneten Uretidiongruppen aufweisende  
Polyadditionsprodukten

DE 2420475 C2

DE 2420475 C2

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen, als Vernetzer für aktiv Wasserstoffatome aufweisende Pulverlackbindemittel bzw. Pulverlackbindemittel-Komponenten geeigneten Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanaten bzw. deren Mischungen mit uretdiongruppenfreien Diisocyanaten mit Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die Reaktionspartner in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,2 zur Reaktion gebracht werden,
- b) als Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen Wasser oder insgesamt zwei Hydroxylgruppen aufweisende aliphatische oder cycloaliphatische Verbindungen des Molgewichtsereichs von 60 bis 300 eingesetzt werden, und
- c) die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner darüber hinaus so gewählt werden, daß in den Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten 5 bis 20 Gew.-% an latenten NCO-Gruppen und endständig 0 bis 2 Hydroxylgruppen vorliegen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen solche der Formel



eingesetzt werden, wobei R einen gegebenenfalls durch Ethersauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsprodukte, erhältlich nach den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2.

4. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 erhältlichen Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte als Bindemittelkomponente in oberhalb von 110°C härtbaren Pulverlacken in Kombination mit 5 bis 85 Gew.-%, bezogen auf Gesamtbindemittel, an Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 400 bis 10 000.

## Beschreibung

Polyurethane, die im Makromolekül Uretdiongruppen besitzen, sind bereits bekannt (Kunststoffhandbuch Band VII, Polyurethane, herausgegeben von Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag München, 1966, Seite 17, 37). Es ist ferner bekannt, daß uretdiongruppenhaltige Verbindungen bei erhöhter Temperatur unter Öffnung des Uretdionringes Isocyanatgruppen freisetzen (J. H. Saunders and K. C. Frisch "Polyurethane Chemistry & Technology", Part I, Interscience Publishers (1962, Seiten 113 ff.).

Auch das Überziehen von Metallgegenständen mit pulverförmigen Überzugsmitteln ist bekannt. Die ver-

schiedenartigsten Polymeren, die auf den Metallgegenstand als Pulver aufgebracht werden und auf dem Metallgegenstand nach dem Schmelzen eine Schutzschicht bilden, können dabei als nicht vernetzbare bzw. selbstvernetzende Einkomponentensysteme eingesetzt werden.

Auch Zwei- oder Mehrkomponentensysteme und deren Verwendung als Lackrohstoffe, wie z. B. Mischungen blockierter Polyisocyanate mit Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern gehören ebenfalls zum Stand der Technik, vgl. DE-PS 9 46 143. Diese Verbindungen haben gegenüber freie Isocyanatgruppen enthaltenden Produkten den Vorteil, daß sie bei niederen Temperaturen, z. B. bei Raumtemperatur, auch bei längerer Lagerung in Gegenwart von Wasser und Polyalkoholen praktisch unverändert bleiben und erst bei höheren, in der Regel deutlich über 100°C liegenden Temperaturen die Blockierungsmittel in Freiheit setzen und mit den angebotenen polyfunktionellen Reaktionspartnern, z. B. Polyolen, zu einem vernetzten Überzugsfilm abreagieren.

Diese blockierten Isocyanate haben den Nachteil, daß das Blockierungsmittel während der Aushärtungsreaktion in Freiheit gesetzt und an die Umgebung abgegeben wird. Die Blockierungsmittel sind zum Teil physiologisch nicht unbedenklich, wie z. B. Phenole und Mercaptane, und scheiden sich außerdem an den kühleren Stellen größerer Einbrennapparaturen ab, erfordern somit einen größeren Reinigungsaufwand.

Auch die in der DE-AS 11 53 900 und den DE-OS 20 44 838 und 22 21 170 beschriebenen Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte eignen sich nicht als Bindemittel bzw. Bindemittelkomponente für hitzehärtbare Pulverlacke, da sie die Grundvoraussetzungen hierzu, nämlich das Vorliegen von

- a) einer unter 30°C gewährleisteten Pulverisierbarkeit,
- b) eines zwischen 30 und 240°C, vorzugsweise zwischen 70 und 180°C liegenden Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes und
- c) (in Kombination mit aktive Wasserstoffatome aufweisenden Reaktionspartnern) einer mindestens 10 bis 40°C über dem Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt (der Kombination), vorzugsweise oberhalb 110°C, insbesondere zwischen 140 und 220°C liegenden Härtungstemperatur

zumindest nicht gleichzeitig erfüllen.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun ein Weg zu Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten gewiesen, welche diesen Voraussetzungen genügen und daher wertvolle, neue Bindemittelkomponenten für hitzehärtbare Pulverlacke darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen, als Vernetzer für aktive Wasserstoffatome aufweisende Pulverlackbindemittel bzw. Pulverlackbindemittel-Komponenten geeigneten Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanaten bzw. deren Mischungen mit uretdiongruppenfreien Diisocyanaten mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die Reaktionspartner in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,2 zur Reaktion gebracht

werden,

b) als Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen Wasser oder insgesamt zwei Hydroxylgruppen aufweisende aliphatische oder cycloaliphatische Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 60 bis 300 eingesetzt werden, und

c) die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner darüber hinaus so gewählt werden, daß in den Uretidiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten 5 bis 20 Gew.-% an latenten NCO-Gruppen und endständig 0 bis 2 Hydroxylgruppen vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind auch die gemäß diesem Verfahren zugänglichen neuen Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der nach diesem Verfahren zugänglichen Verbindungen als Bindemittelkomponente in oberhalb von 110°C härtbaren Pulverlacken in Kombination mit 5 bis 85 Gew.-%, bezogen auf Gesamtbindemittel, an Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 400 bis 10 000.

"Latente NCO-Gruppen" sind im Sinne der Erfindung alle NCO-Gruppen, die bei thermischer Spaltung der Uretidiongruppen entstehen und die keinen Reaktionspartner in Form einer endständigen NCO-reaktiven Gruppe finden und somit für die Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen.

Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, wie sie in an sich bekannter Weise durch Dimerisierung von organischen Diisocyanaten zugänglich sind (vgl. z. B. DE-OS 16 70 720 und 19 34 763 oder auch "Kunststoff-Handbuch", Bd. VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München (1966), Seiten 16–17). Diese Uretidiongruppen aufweisenden Diisocyanate sind aus den entsprechenden Polyisocyanaten leicht durch katalytische Reaktion zugänglich. Als Katalysatoren werden tertiäre Phosphine bevorzugt, die mindestens einen aliphatischen Substituenten tragen, wie z. B. Triethylphosphin, Tributylphosphin, Phenyldimethylphosphin oder aber auch Pyridin.

Die Dimerisierung kann in Substanz oder bevorzugt in inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind hierbei Benzol, Toluol, Methyl- bzw. Ethylglykolacetat, Dimethylformamid und Xylol und aliphatische Kohlenwasserstoffe, auch Ketone, wie Aceton, Methylbutylketon oder Methylisobutylketon und Cyclohexanon, und chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser Lösungsmittel.

Zur Durchführung des Dimerisierungsverfahrens ist es wesentlich, die Reaktion bei einem bestimmten Isocyanatgehalt der Mischung abubrechen und zwar vorzugsweise dann, wenn 25 bis 50, insbesondere 26 bis 39% der NCO-Gruppen unter Dimerisierung reagiert haben.

Die Reaktionstemperatur ist je nach eingesetztem Katalysator verschieden. Für tertiäre aliphatische oder gemischt aliphatisch aromatische Phosphine ist der Bereich zwischen 0 und 120°C die optimale Temperatur. Vorzugsweise wird zwischen 0 und 60°C gearbeitet. Bei höherer Temperatur und geringer Katalysatorkonzentration entstehen bekanntlich neben Isocyanuraten in wachsender Menge auch andere Nebenprodukte, wie Carbodiimide und Uretonimine. Da die Dimerisierungsreaktion in Gegenwart von Katalysatoren eine Gleichgewichtsreaktion ist und bei tiefen Temperaturen der

höchste Dimerisierungsgrad erreicht wird, arbeitet man im allgemeinen bei relativ niedrigen Temperaturen.

Für die thermische Dimerisierung ohne Katalysator sind Temperaturen zwischen 120 und 150°C am günstigsten. Bei tieferer Temperatur dauert die Einstellung des Gleichgewichts zu lange, bei höherer findet bereits in starkem Maße Umwandlung des Uretidions in das Isocyanurat statt.

Die erforderliche Katalysatormenge schwankt je nach Art und Reinheit des eingesetzten Diisocyanats und der angewendeten Temperatur. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Diisocyanat, sind bei Anwendung tertiärer aliphatischer Phosphine im allgemeinen ausreichend. Bevorzugt finden 0,3 bis 2 Gew.-% Anwendung.

Nach 0,5 bis 4 Stunden Reaktionszeit stellt sich in Gegenwart der genannten Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 25°C im allgemeinen ein Gehalt an freiem NCO ein, der – bei Verwendung von aromatischen Diisocyanaten – einen Umsatz von 26 bis 39% der vorliegenden Isocyanatgruppen entspricht. Die aromatischen oder gemischt aromatisch-aliphatischen Uretidiondiisocyanate kristallisieren während der Dimerisierung aus dem Reaktionsgemisch aus. Durch Zugabe einer warmen 10%igen Schwefellösung in Toluol wird der Dimerisierungskatalysator inaktiviert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die so zugänglichen Uretidiondiisocyanate entweder als ausschließliche Polyisocyanatkomponente oder aber im Gemisch mit uretidiongruppenfreien Diisocyanaten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Gemische aus 50 bis 100 Gew.-% Uretidiondiisocyanat und 0 bis 50 Gew.-% uretidiongruppenfreiem Diisocyanat eingesetzt. Der Zusatz des uretidiongruppenfreien Diisocyanats gestattet auf einfache Weise die Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere ihren Schmelzpunkt, in gewünschter Weise zu variieren (siehe z. B. Beispiel 1), da das uretidiongruppenfreie monomere Diisocyanat als "Störkomponente" in die Verfahrensprodukte eingebaut wird.

Es ist besonders vorteilhaft, beim erfindungsgemäßen Verfahren als Polyisocyanatkomponente das vorstehend erwähnte in situ hergestellte Diisocyanatgemisch einzusetzen, welches durch partielle Dimerisierung eines geeigneten Diisocyanats zugänglich ist. Bei der anschließenden Umsetzung mit dem Reaktionspartner dient dann das im Reaktionsgemisch noch vorliegende monomere Diisocyanat als "Störkomponente".

Der Ansatz wird nach Inaktivieren des Katalysators auf 90 bis 100°C erwärmt. Dabei entsteht eine klare Lösung der uretidionhaltigen Diisocyanatmischung. Der Gehalt an freien NCO-Gruppen sowie auch der an "latenten NCO-Gruppen" ändert sich bei dieser Temperaturbehandlung nicht mehr. Dem Ansatz werden nun die zum Aufbau der Polyuretidion-Polyurethane verwendeten Zerewitinoff-aktiven Verbindungen zugefügt. Man kann dabei so arbeiten, daß die Reaktionskomponente in einem Guß oder durch allmähliches Eintragen in die uretidionhaltige Polyisocyanatmischung zugefügt wird.

Beispiele für zur Herstellung der Uretidiongruppen aufweisenden Diisocyanate als auch für die als "Störkomponente" mitzuverwendenden uretidiongruppenfreien Diisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Diisocyanate wie sie z. B. von W. Siefgen in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75–136, beschrieben werden, beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetra-

methylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (vgl. DE-AS 12 02 785), 2,4- und 2,6-Hexahydro-*rotoluylen*-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Diisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4- und 3,6-Hexahydro-*rotoluylen*-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat und 1,6-Hexamethylen-diisocyanat.

Bei den Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen handelt es sich um Wasser oder insgesamt zwei Hydroxylgruppen aufweisende aliphatische oder cycloaliphatische Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 60 bis 300.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktionspartner für die Polyisocyanatkomponente Wasser und/oder Alkohole eingesetzt, die der Formel  $R(OH)_2$  entsprechen, wobei R einen gegebenenfalls durch Ethersauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele derartiger zweiwertiger Alkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,4 und -2,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und Dibutylenglykol. Ganz bevorzugt findet 2-Ethylhexandiol-1,3 als verknüpfendes Diol Anwendung zum Aufbau der erfindungsgemäßen Uretdiongruppen ausweisenden Polyadditionsprodukte.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner im übrigen so gewählt, daß in den Verfahrensprodukten 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% an latenten Isocyanatgruppen und endständig 0 bis 3 Hydroxylgruppen vorliegen.

Durch geeignete Wahl der Natur der aktiven Wasserstoffatome aufweisenden Reaktionskomponenten können die Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere ihre Schmelzpunkte, leicht beeinflusst werden. Im allgemeinen entstehen bei Verwendung von Diolen mit verzweigter Kohlenstoffkette niedriger schmelzende Verfahrensprodukte als bei Verwendung von Diolen mit unverzweigter Kohlenstoffkette.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktionspartner in den angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Im allgemeinen wird die Polyisocyanatkomponente vorgelegt und der Reaktionspartner zugegeben. Die Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Benzol, Toluol, Methyl- bzw. Ethylglycolacetat, Dimethylformamid und Xylol sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe, auch Ketone, wie Aceton, Methylbutylke-

ton oder Methylisobutylketon und Cyclohexanon, und chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C durchgeführt. Nach und während des Abkühlens des Reaktionsansatzes kristallisieren die Verfahrensprodukte im allgemeinen aus. Beim erfindungsgemäßen Verfahren können auch die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren mitverwendet werden. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen nur solche in Frage, welche keine stark basischen Zentren besitzen, da diese an sich in der Polyisocyanatchemie gebräuchlichen Katalysatoren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine vorzeitige Uretdionringöffnung bewirken können.

Hingegen finden beim erfindungsgemäßen Verfahren organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren Verwendung.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn-salze von Carbonsäuren wie z. B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinn-diacetat in Betracht.

Weitere Vertreter von beim erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, (1966), z. B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können ferner auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide mitverwendet werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt in der Regel so, daß man die Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte vom gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel befreit. Dies kann durch einfaches Lufttrocknen der kristallinen Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte sowie auch durch an sich bekannte Methoden wie Sprühtrocknung oder Schmelzextrusion in einer Ausdampfschnecke erfolgen.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 800 bis 5000, vorzugsweise 900 bis 4000. Die Verfahrensprodukte weisen einen Schmelzpunkt von 30 bis 240°C, vorzugsweise von 70 bis 180°C auf. Die Verfahrensprodukte eignen sich insbesondere als Härter für Zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome aufweisende höherfunktionelle thermoplastische Verbindungen. In Kombination mit derartigen Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen bilden die Verfahrensprodukte oberhalb 110°C, vorzugsweise von 160 bis 220°C, zu hochwertigen Kunststoffen aushärtbare Systeme. Das bedeutendste Anwendungsgebiet für derartige Systeme ist ihre Verwendung als Bindemittel für Pulverlacke.

Geeignete Partner für die Verfahrensprodukte zur Herstellung derartiger hitzevernetzbarer Systeme sind Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen der in der Polyuréthanchemie an sich bekannten Art. Vorzugsweise werden Polyhydroxylverbindungen, insbesondere 2

bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, vorzugsweise von 1000 bis 6000, z. B. mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, Polyepoxide und Polyacrylate, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen an sich bekannt sind, eingesetzt.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren, wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,4 und -2,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6-Butantriol-1,2,4, Trimethylol-ethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B.:  $\epsilon$ -Caprolacton, oder Hydroxycarbonsäuren, z. B.  $\omega$ -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Für die hitzevernetzenden Systeme kommen in Frage mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisender Polyether der an sich bekannten Art. Sie werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3 oder -1,2, Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Ethylendiamin und Anilin sowie an Wasser, Ammoniak und Ethanolamin hergestellt. Auch Rohrzuckerpolyether, wie sie z. B. in den DE-AS 11 76 358 und 10 64 938 beschrieben werden, kommen in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend, d. h. bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether, primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyether, die z. B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern entstehen (vgl. US-PS 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093 und 31 10 695 sowie DE-

PS 11 52 536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Cokomponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischether, Polythioetherester, Polythioetheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxyethoxydiphenyldimethylmethan und Hexandiol, und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B.: durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Geeignete Polyepoxide sind z. B. die bekannten Umsetzungsprodukte von Bisphenol A mit Epichlorhydrin.

Geeignete Hydroxypolyacrylate sind z. B. die bekannten Copolymerisate von Olefinen, wie Acrylnitril und/oder Styrol mit Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern, deren Alkoholkomponente zumindest teilweise aus einem Diol, wie Ethylenglykol oder 1,2-Propandiol, besteht.

Bevorzugte Partner für die Uretidiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte bei der Herstellung von Bindemitteln für Pulverlacke sind natürlich feste Vertreter der beispielhaft aufgezählten Verbindungen, insbesondere solche eines zwischen 60 und 120°C, vorzugsweise zwischen 80 und 100°C liegenden Erweichungspunktes. In den vernetzungsfähigen Gemischen liegen im allgemeinen pro latenter NCO-Gruppe 0,5 bis 1,5 Hydroxylgruppen, bezogen auf die hier erwähnten Polyhydroxyverbindungen vor. Vorzugsweise weisen die Gemische der Reaktionspartner bei ihrer Anwendung als Pulverlacke einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, auf. Es muß darauf geachtet werden, daß der Schmelzpunkt des gebrauchsfertigen Pulverlackbindemittels mindestens 10 bis 20°C unter der Vernetzungstemperatur liegt.

Die Mischung der erfindungsgemäßen Uretidiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte mit den vorstehend beschriebenen Polyhydroxyverbindungen kann anschließend an die Synthese im gleichen Reaktionsgefäß vorgenommen werden. Auf diese Weise erhält man nach Ausdampfen des Lösungsmittels z. B. über Schmelzextruder homogene, klare, selbstvernetzende Zweikomponenten-Harze (härtbare Pulverlacke). Sie können gleichzeitig oder in einem weiteren Arbeitsgang auf übliche Weise mit den bekannten Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Aushärtungskatalysatoren, Hilfsmitteln, z. B. zur Verlaufsverbesserung, UV-Absorbieren und Mattierungsmitteln, gemischt werden. Selbstverständlich können die Bindemittel auch unpigmentiert z. B. als Klarlack Verwendung finden oder über Lösungsmittel im gelösten Zustand zur Anwendung gelang-

gen und z. B. zur Drahtlackierung und als Elektroisolationstoffe verwendet werden.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte sind folgende:

1. Es werden in einer einfachen "in situ"-Herstellung – ohne Wechsel des Reaktionsgefäßes – aus Diisocyanaten und Alkoholen physiologisch indifferente, abspalterfreie, latente NCO-Gruppen aufweisende Polyisocyanate zur Verfügung gestellt.

2. Die einfache Herstellung der Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte als frei fließende, physiologisch indifferente, abspalterfreie Reaktivpulver erschließt neue Möglichkeiten zur Herstellung von lagerfähigen Pulverlacken. Die Polyadditionsprodukte sind mit einer Vielzahl von verschiedenartigen harten linearen oder verzweigten Polyhydroxyverbindungen verträglich und können, ohne Vorreaktionen einzugehen, in Extrudern gemischt werden. Die erhaltenen extrudierten Harze sind hart, spröde und hervorragend gut mahibar. Die nach den bekannten Methoden des elektrostatischen Pulversprühverfahrens auf Bleche aufgetragenen Pulver weisen Verlaufstemperaturen von 80 bis 120°C auf und können bei Temperaturen von 130 bis 220°C, vorzugsweise von 150 bis 180°C, innerhalb von 15 bis 30 Minuten eingebrannt werden. Nach dem Einbrennen werden matte bis hochglänzende, schlagzähe, elastische, wetterfeste Metallüberzüge erhalten.

3. Die härtbaren Pulverlacke selbst sind auch unter extremen Bedingungen (Wassereinwirkung, Lagerung bei 60°C) nicht blockend und lagerstabil; sie neigen nicht zu Selbstentzündung oder zu Staubexplosionen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nichts anderes vermerkt ist, sind die genannten Teile Gewichtsteile. Die prozentualen Angaben über das im Uretdion latente NCO beziehen sich auf das effektiv für eine Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehende NCO (OH-Endgruppen sind berücksichtigt).

#### Beispiel 1

##### "In situ"-Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten

348 Teile 2,4-Toluyldiisocyanat werden in 1300 Teilen destilliertem Toluol gelöst. Bei 20°C fügt man der Mischung 7,2 Teile Tri-n-butylphosphin zu. Bereits nach 5 Minuten Reaktionszeit beginnt sich das Dimerisationsprodukt abzuscheiden (leichtes Kühlen ist dabei angebracht). Nach 1 Stunde ist der NCO-Gehalt von anfänglich 48,3 Gew.-% auf 34,0 Gew.-% abgefallen. Nach 2,5 Stunden beträgt der NCO-Gehalt der Mischung 31 Gew.-%. (Danach ändert sich bei Einhalten der Reaktionstemperatur 20°C der NCO-Wert der Mischung auch nach mehreren Stunden nur noch unwesentlich). Nachdem sich ein NCO-Gehalt der Mischung von 30 bis 31 Gew.-% eingestellt hat, deaktiviert man den Dimerisierungskatalysator durch Einrühren von 2,28 Teilen Schwefel. Die Mischung wird unter Rühren auf 90°C erhitzt; man erhält eine klare Lösung. Nun fügt man dem Diisocyanatgemisch 213 Teile 2-Ethylhexandiol-1,3 hinzu und hält die Reaktionstemperatur wäh-

rend 6 Stunden auf 90 bis 110°C. Danach ist kein freies NCO mehr IR-spektroskopisch nachweisbar. Man läßt abkühlen und trocknet den etwas gequollenen Kristallbrei, auf Bleche verteilt, an der Luft. Man erhält ein mehlfines freifließendes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 146 bis 168°C. Das mittlere Molekulargewicht des Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukts beträgt 1889; es besitzt 11,8 Gew.-% latente NCO-Gruppen.

#### Beispiel 2

313,2 Teile 2,4-Toluyldiisocyanat werden in 1300 Teilen destilliertem Toluol gelöst. Bei 5 bis 7°C fügt man der Mischung 7,2 Teile Tri-n-butylphosphin zu. Bereits nach kurzer Zeit beginnt sich das Dimerisationsprodukt abzuscheiden. Nach 1,5 Stunden ist der NCO-Gehalt von anfänglich 48,3 Gew.-% auf 29,6 Gew.-% abgefallen. Nach 3,5 Stunden beträgt der NCO-Gehalt 26,6 Gew.-%. Nun deaktiviert man den Dimerisierungskatalysator durch Einrühren von 2,28 Teilen warmer 10%iger Schwefellösung in Toluol und setzt dem Ansatz 33,6 Teile Hexamethyldiisocyanat zu. Danach beträgt der NCO-Gehalt der Mischung 28,7 Gew.-%. Die Mischung wird unter Rühren auf 90°C erhitzt; man erhält eine klare Lösung. Auch bei dieser Temperaturbehandlung ändert sich der NCO-Gehalt nicht mehr, obwohl im Reaktionsgemisch Uretdiondiisocyanat und freies Diisocyanat nebeneinander vorliegen. Nun fügt man der Mischung 194,5 Teile 2-Ethylhexandiol-1,3 in einem Guß zu. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 Stunden bei 90°C geführt. Danach ist kein freies NCO mehr IR-spektroskopisch nachweisbar. Man läßt abkühlen. Dabei kristallisiert das Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsprodukt aus der Toluollösung aus. Der Kristallbrei wird, auf Bleche verteilt, an der Luft getrocknet. Man erhält ein mehlfines freifließendes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 160 bis 163°C; sein mittleres Molekulargewicht beträgt 3650; es besitzt 10,3 Gew.-% latente NCO-Gruppen.

#### Beispiel 3

313,2 Teile 2,4-Toluyldiisocyanat werden in 975 Teilen trockenem Methylglykolacetat und 325 Teilen trockenem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 10°C abgekühlt und mit 7,2 Teilen Tri-n-butylphosphin versetzt. Unter Kühlen wird das Gemisch 3,5 Stunden bei 10 bis 15°C gerührt. Danach fügt man 2,28 Teile einer 10%igen Schwefellösung in Toluol hinzu. Nach Erwärmen auf 100°C entsteht eine klare Lösung. Dieser Lösung fügt man 33,6 Teile Hexamethyldiisocyanat zu. Danach beträgt der NCO-Gehalt der Mischung 26,8 Gew.-%. Man fügt anschließend 0,3 Teile Benzoylchlorid und 182 Teile 2-Ethylhexandiol-1,3 hinzu und rührt die Mischung 4 Stunden unter Stickstoff bei 100°C. IR-spektroskopisch ist danach noch wenig freies NCO nachweisbar. Nach Zugabe von 0,4 Teilen Dibutylzinnlaurat (20%ige Lösung in Ethylglykolacetat) rührt man das Gemisch eine weitere Stunde. Im Reaktionsansatz läßt sich danach kein freies NCO mehr spektroskopisch nachweisen. Im IR-Spektrum findet man lediglich bei 1780 cm<sup>-1</sup> die charakteristische Uretdionbande. Das Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsprodukt kristallisiert beim Abkühlen aus dem Lösungsmittelgemisch aus. Nach Trocknen erhält man ein feinkristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 155°C. Das mittlere Molekulargewicht beträgt 3826; es enthält

## Beispiel 4

## Herstellung eines fertigen Pulverlacks

## 1. Arbeitsweise:

Es werden die notwendigen Komponenten – 100 Teile eines verzweigten Terphthalat-Polyesters (1,5 Gew.-% OH) und 34 Teile Uretdiongruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt von Beispiel 3 – zusammen mit Titandioxid als Pigment in feinteiliger Form vorgemischt. Als Verlaufshilfsmittel wird ein handelsübliches Copolymeres von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat verwandt. Eingearbeitet wird das Verlaufsmittel in Form eines sogenannten Masterbatches, d. h. es werden 100 Teile des Polyesters mit 10 Teilen des Verlaufshilfsmittels erschmolzen und nach dem Erstarren zerkleinert. Die Homogenisierung erfolgt auf einer handelsüblichen Zwelligen, selbstreinigenden Extruder-Einrichtung. Die Manteltemperatur wird so gewählt, daß die Austrittstemperatur der Schmelze selbst bei ca. 125°C liegt. Der Schmelzkuchen kann einerseits sich selbst überlassen werden, kann andererseits, wie in der Praxis üblich, über eine kontinuierlich arbeitende Quetsch- und Kühleinrichtung schnell abgekühlt werden. Nach dem Erkalten auf Temperaturen von 20 bis 30°C wird erst grob vorgemahlen und anschließend eine Feinmahlung unter Gebläsekühlung durchgeführt. Das anfallende feinteilige Pulver wird anschließend durch Windsichten oder durch mechanisches Sieben von größeren Anteilen oberhalb einer Teilchengröße von ca. 90 µm befreit.

Anschließend erfolgt Applikation dieses so erhaltenen Pulverlacks über eine elektrostatische Sprüheinrichtung, wobei handelsübliche Erzeugnisse eingesetzt werden können.

Die gewählten Spannungen können – bezogen auf das Werkstück – positiv oder negativ gewählt werden und können im Bereich zwischen 20 und 100 kV liegen.

Zur Erhaltung homogener, gut verlaufender und mechanisch einwandfreier Filme erfolgt ein Aufschmelzen und Aushärten im Einbrennofen im Temperaturbereich zwischen 160 und 220°C.

2. Übliche lacktechnische Eigenschaften einer Kombination Terephthalatpolyester/Uretdiongruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt von Beispiel 3.

Es werden grundsätzlich, wenn nicht anders vermerkt, Stahlbleche der Güte St 14.05, 0,5 mm-Blechstärke, verwandt.

Es werden Prüfungen durchgeführt nach einem Einbrennen des Prüflings bei 30 Minuten 180°C bzw. 10 Minuten 200°C.

## Elastizitätsprüfungen:

1. Die Prüfung der Elastizität durch Erichsentiefung nach DIN 53 156: 9 mm bzw. bis Blechriß.
2. Konischer Dorn nach ASTM D 522 – 41: 37% (= fehlerfrei).
3. Gitterschnitt nach DIN 53 151 – Gerät Gt C: 0 (= fehlerfrei, optimal).

## \* Prüfungsvorschrift für Drahtlacke

- 5 Die Prüfung mit dem Messer ergibt einen zähelastischen Span und bestätigt die vorzügliche Haftung im Gitterschnitt-Prüfverfahren.

Die Lösungsmittelfestigkeit läßt auf eine gute chemische Vernetzung schließen. Die Lacke sind gegen Toluol, Ethylglykolacetat und Aceton bei mehreren Minuten Einwirkungszeit bis zum ersten Erweichen der Oberfläche beständig. Ein Auflösen der Beschichtung erfolgt nicht, nur geringfügiges Anquellen.

Die Korrosionsfestigkeit wird im Salzsprühtest entsprechend DIN 53 167 durchgeführt. Der Untergrund ist mit einer Zinkphosphatierung vorbehandelt. Die Beständigkeitsprüfung ergibt eine Unterrostung nach 400 Stunden von maximal 3 mm vom vorher angebrachten Schnitt. Die unmittelbar nach dem Herausnehmen durchgeführte Haftungsprüfung im Gitterschnitt oder auch mit einem Selbstklebeband ergibt bestmögliche Ergebnisse.

Die Prüfung der Waschlaugenfestigkeit im Hinblick auf Beständigkeit gegen im Haushalt übliche Detergentien ergibt – ebenfalls auf zinkphosphatiertem Stahlblech – eine Beständigkeit ohne Fehler, von mehr als 40 Stunden bei 100°C der Prüflösung.

In allen Fällen ist die Oberfläche sehr gut verlaufen, kein sogenannter Orangenschaleneffekt, keine Kantenschlucht zu beobachten. Der Film ist homogen und blasenfrei.